Über

Alkyl-chlorindazole des Lutidins

und über

die Naphthylhydrazino-dimethyl-nicotinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ludwig Krietemeyer

aus Dorsten (Westfalen).

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

ROSTOCK.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1904.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teuren Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0093

Einleitung.

In der organischen Chemie nehmen die Pyridinbasen und ihre Derivate infolge ihrer großen praktischen und theoretischen Bedeutung eine besonders wichtige Stellung ein. Entdeckt wurden diese Verbindungen im Jahre 1851 von Anderson unter den Produkten der trockenen Destillation des animalischen Teeres. Dieser isolierte zahlreiche Homologe der nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-5} N$ zusammengesetzten Körper, von welchen ich als besonders wichtig

Pyridin $C_5 H_5 N$
Piccolin $C_6 H_7 N$
Lutidin $C_7 H_9 N$
Collidin $C_6 H_{11} N$

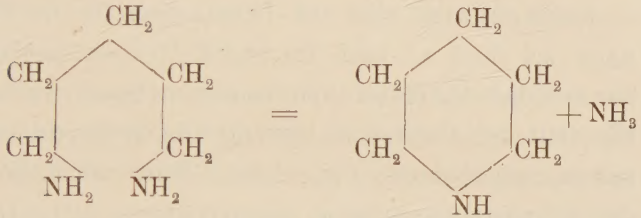
hervorhebe. Er wies auf die zwischen ihnen und den aromatischen Aminen bestehende Isomerie hin und charakterisierte sie schließlich durch ihr Verhalten zu Alkylhaloiden als tertiäre Basen. Der weiteren Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Basen stellten sich bedeutende Schwierigkeiten entgegen. An ihrer großen Stabilität scheiterten sämtliche Versuche, sie in einfachere Spaltungsprodukte von bekannter Konstitution zu zerlegen. Und wenn auch anderseits allmählich

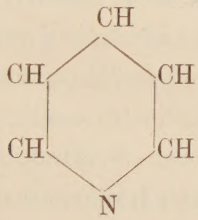
einige Pyridinbasen künstlich dargestellt wurden, so waren doch die zu ihrer Bildung führenden synthetischen Prozesse sehr kompliziert und wegen der mangelhaften Kenntnis der hierbei auftretenden Zwischenprodukte schwierig in ihren einzelnen Phasen zu verfolgen.

Baeyer[1] wies zuerst nach, daß Pyridinbasen durch Kondensation von Aldehydammoniaken gebildet werden können und daß ihr Auftreten bei der trockenen Destillation tierischer Stoffe durch einen solchen Prozeß zu erklären ist. Das Pyridin selbst wurde schließlich von Chapman und Smith[2] aus Amylnitrat durch Wasserentziehung vermittelst Phosphorpentoxyd und von Ramsay[3] durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Acetylen erhalten. Körner[4] sprach auch schon im Jahre 1869, zwar ohne eine genügende experimentelle Grundlage zu besitzen, aber doch in Hinsicht auf manche zwischen Benzol und Pyridinderivaten bestehenden Analogien, die Ansicht aus, daß das Pyridin als ein Benzolderivat aufzufassen sei, in welchem eins der dreiwertigen Methine durch den dreiwertigen Stickstoff ersetzt werde. Die Richtigkeit dieser Annahme, bei welcher Körner die Kekulé'sche Benzolformel zugrunde gelegt hatte, wurde später von verschiedenen Forschern bestätigt. Untersuchungen von Ladenburg[5] ergaben, daß im Pyridin eine ringförmige

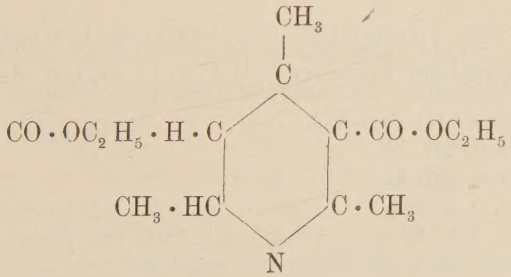
[1]) Annal. 155, 281.
[2]) Annal. Suppl. 6, 323.
[3]) Jahresber. f. Chemie 1877, 436.
[4]) Offener Brief an Cannizzaro, im „Giornale dell' Accademia di Palermo" im Jahrg. 1869, Bd. V. publ.
[5]) Ber. XVIII, 2958.

Kette, bestehend aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom, vorkommen muß, indem ihm die Darstellung des Pyridins aus dem Piperidin gelang, welches seinerseits aus Pentamethylendiamin unter Ammoniakabspaltung entsteht.





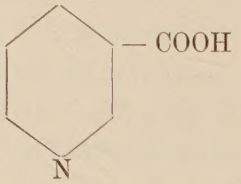
Hantzsch[1] stellte fest, daß das Kondensationsprodukt von Aldehydammoniak mit Acetessigester zwar noch nicht den Charakter der echten Pyridinderivate besitzt, aber doch in naher Beziehung zu ihnen steht. Er zeigte, daß diese Verbindung der Äthylester einer Dihydrocollidindicarbonsäure ist.



[1]) Annal. 215, 74.

Werden diesem Körper zwei Wasserstoffatome entzogen, was durch Oxydation mit salpetriger Säure leicht erreicht wird, so entsteht der Äthylester der Collidindicarbonsäure, eine Verbindung, welche in allen ihren Eigenschaften den Typus der Pyridinderivate zeigt.

Ladenburg[1] wies 2,6-Dimethylpyridin im Tieröl nach und fand es auch im Steinkohlenteer, worin es am reichlichsten unter den isomeren Basen vertreten ist. Mit der Darstellung des 2,6-Dimethylpyridins aus seinen carbonsauren Salzen durch Glühen mit Kalk oder durch Zinkstaubdestillation beschäftigten sich Epstein[2], Engelmann[3], Conrad und Epstein[4], Conrad und Guthzeit[5]. Collie[6] stellte es aus Chlorlutidin durch Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome her. Von den Karbonsäuren des Pyridins, welche man durch Oxydation des Methylpyridins erhält, ist für die vorliegende Arbeit die 3-Pyridincarbonsäure oder β-Nikotinsäure von Wichtigkeit.

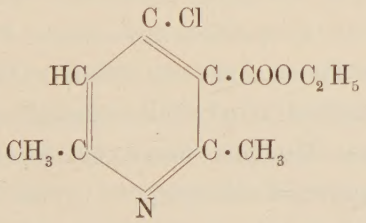


Mit der Darstellung der letzteren beschäftigten sich verschiedene Forscher. Weidel[7] erhielt dieselbe

[1]) Ber. XVIII, 50; XIX, 786.
[2]) Annal. 231, 18.
[3]) Annal. 231, 54.
[4]) Ber. XX, 162.
[5]) Ber. XX, 159.
[6]) Journ. chim. Soc. 59 (1891), pag. 178.
[7]) Ber. XII, 2004.

aus 3-Pikolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Huber[1] stellte sie aus Nicotin durch Oxydation mittelst Chromsäure her. Auch von den Pyridincarbonsäuren aus gelangt man durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure zur Nicotinsäure: so wurde sie von Hoogewerff und Dorp[2] aus der Chinchomeronsäure dargestellt.

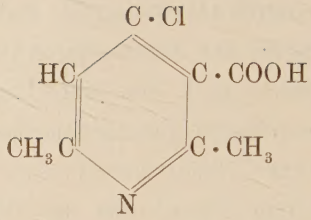
Neuerdings ist es A. Michaelis und K. von Arend[3] gelungen, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf β-Amidocrotonsäureester ein chlorhaltiges Derivat des Lutidins zu erhalten, welches anfangs als ein 2,6-Dimethyl-chlor-äthoxy-Lutidin angesprochen wurde. Durch die Untersuchungen von A. Michaelis und R. Hanisch[4] wurde die Verbindung genauer erkannt und nachgewiesen, daß sie ein 2,6-Dimethyl-4-chlor-nicotinsäureester war von der Formel:



Beim Erhitzen mit wässerigem Alkali wird der Ester verseift und geht in eine 2,6-Dimethyl:4-chlor-nicotinsäure über.

---

[1]) Annal. 141, 272.
[2]) Annal. 204, 117; 207, 226.
[3]) Ber. XXXIV, 2283.
[4]) Ber. XXXV, 3156.



Collie[1] hatte den Ester schon früher durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Lutidonmonocarbonsäureester in kleinen Mengen erhalten; ebenso gelang es ihm, durch Verseifung desselben die freie Säure zu erhalten, die aber von ihm nicht näher untersucht wurde.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Hanisch die Konstitution des Esters festgestellt war und sich derselbe als ein sehr reaktionsfähiger Körper erwiesen hatte, untersuchten A. Michaelis und K. von Arend[2] das Verhalten desselben gegen Hydrazine und erhielten so wohlcharakterisierte Produkte.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin hatte sich eine Phenylhydrazino-dimethylnicotinsäure gebildet, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in das Anhydrid überging. Freies Hydrazinhydrat lieferte unmittelbar Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid. Sehr interessant waren die Beobachtungen der beiden Forscher, daß diese Verbindungen ein ganz analoges Verhalten zeigten, wie die von E. Fischer[3] in ganz anderer Weise erhaltene o-Hydrazinobenzoe-

[1]) Journ. chim. Soc. 59, 175.
[2]) Ber. XXXVI, 515.
[3]) Ber. XIII, 681; Annal. 202, 333.

säure und deren Anhydrid, indem sie, wie diese[1] beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr Chlorindazole ergaben, welche sich teilweise zu Indazolen reduzieren ließen. Da es nicht unwahrscheinlich war, daß die erhaltenen Körper, welche sich äußerlich durch die intensiv gelbe Farbe von den Hydrazinobenzoesäuren unterschieden, sich von einem Lutidon ableiteten, so wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf die Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydride untersucht und festgestellt, daß so Verbindungen entstanden, die durch Silberoxyd und auch durch Alkali ihr Halogen abgeben und äußerlich dem Lutidon ähnlich waren. Bei diesen Untersuchungen war es nicht gelungen, das freie Indazol aus dem Chlorindazol zu isolieren. Mehrere Versuche, welche von mir in abgeänderter Form vorgenommen wurden, indem ich die verschiedensten Reduktionsmittel, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, anwandte und die Mengenverhältnisse änderte, hatten dieselben negativen Erfolge. Das Chlorindazol hält das Halogen in auffallend fester Bindung, so daß es durch schwache Reduktionsmittel nur teilweise reduziert, durch stark wirkende aber unter Bildung von Lutidon zerstört wird. Es ist mir jedoch auf eine andere Art gelungen, dieses freie Indazol zu gewinnen. Ich stellte nämlich durch Einwirkung von Phosphoroxybromid auf das Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid ein Bromindazol dar, welches das Bromatom nicht so fest gebunden enthält und sich relativ

[1]) Ber. XXXIV, 795; XXXV, 2315.

leicht in das freie Indazol überführen ließ. Zur genaueren Charakterisierung des Chlorindazols wurde von mir das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz hergestellt. Ferner gelang es mir, Derivate des Chlorindazols herzustellen, bei denen ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom des Indazolrestes durch Methyl-, Äthyl- und Benzylgruppen ersetzt ist.

Ähnliche Verbindungen hatte schon E. Fischer[1] aus dem Chlorindazole, welches er aus der o-Hydrazinobenzoesäure erhalten hatte, dargestellt. So erhielt er die Methylverbindung aus dem letztgenannten Chlorindazole durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat. In ähnlicher Weise gelang mir die Darstellung der Methyl- und Äthylverbindung durch Einwirkung der entsprechenden Alkyljodide, und der Benzylverbindung durch Einwirkung von Benzylchlorid und Kalihydrat auf das Chlorindazol.

Um Aufklärung zu erhalten, ob sich bei der Alkylierung des Chlorindazols der Alkylrest an das Stickstoffatom im Fünfring angelagert hatte, oder ob das Wasserstoffatom der nebenstehenden Imidgruppe durch den Alkylrest ersetzt war, stellte ich die Methylverbindung noch auf andere Weise dar, indem ich auf das Hydrazino-methyl-lutidon-carbonsäureanhydrid Phosphoroxychlorid einwirken ließ. Durch die Identität der beiden Körper wurde bewiesen, daß das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch den Methylrest ersetzt wurde.

[1]) Ber. XXXIV, 798.

Die letztgenannten Verbindungen wurden noch durch die Darstellung verschiedener Derivate genauer charakterisiert.

Da es von Interesse war, zu erforschen, ob auch die höheren Alkylhydrazine in ähnlicher Weise Kondensationsprodukte bildeten, wie das freie Hydrazin und die Phenylverbindung, so untersuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Einwirkung von Chlordimethylnicotinsäureester auf das Naphthylhydrazin.

Die Darstellung des β-Naphthylhydrazins geschah nach der Vorschrift von E. Fischer[1] durch Reduktion des Diazochlorides des β-Naphthylamins mit Zinnchlorür und Salzsäure und Fällen der freien Base mit Natronlauge. Es wurde jedoch eine kleine Änderung in der Darstellungsweise vorgenommen, welche die verhältnismäßig geringe Ausbeute um ein Beträchtliches verbesserte.

E. Fischer gibt in seiner Vorschrift an: „Nach dem Fällen der heißen Lösung des salzsauren Hydrazins mit Natronlauge scheidet sich die Base als schwach gefärbter kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird nach dem Erkalten von dem größten Teil der Mutterlauge durch Filtration getrennt und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther ausgezogen. — — —“

Schon während des Auskristallisierens aus der ätherischen Lösung färbt sich die Base rot und zersetzt sich teilweise. Wenn ich dagegen das salzsaure

[1]) Ber. XIX, R. 303.

Hydrazin, welches viel beständiger ist, als die freie Base, mehrere Male durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigte und nach dem Fällen mit Natronlauge nicht mit Alkohol und Äther in Berührung brachte, so schied sich ein rein weißer Niederschlag aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus 150 Teilen heißem Wasser als schön weiße Kristalle erhalten wurde, welche den verlangten Schmelzpunkt 125° zeigten. Die Herstellungskosten wurden auf diese Weise wesentlich verringert.

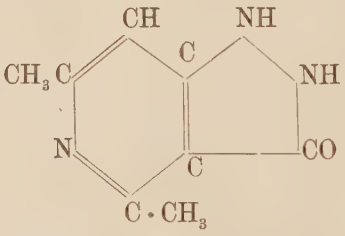
Als erstes Kondensationsprodukt stellte ich die β-Naphthylhydrazinodimethylnicotinsäure her, welche im Gegensatz zu der Phenylverbindung kein Anhydrid bildete. Im übrigen zeigte das Kondensationsprodukt dieselbe schön gelbe Farbe als auch dieselben Eigenschaften wie die letztere. Aus der Säure konnte durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid das β-Naphthylchlorindazol erhalten werden, welches sich mit Zinkstaub und Essigsäure zu β-Naphthylindazol reduzieren ließ.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Chlorindazol wurden die entsprechenden Jod- und Chlormethylate angefertigt, welche beide auf Zusatz von Natronlauge ihr Halogen vollständig abgaben, indem sich ein rein gelber Niederschlag bildete, der sich sehr bald bräunte und dann in eine hygroskopische schwarze Masse überging. Die verschiedensten Versuche, zu einer faßbaren Verbindung zu gelangen, schlugen fehl. Erst auf Zusatz von Salzsäure zu der frisch gefällten und mit Äther aufgenommenen halogenfreien Verbindung hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers ein weißer

Körper, welcher als das zurückgebildete Chlormethylat des Chlorindazols identifiziert wurde. Die darauf vorgenommenen Untersuchungen mit dem α-Naphthylhydrazin ergaben keine günstigen Resultate, da die Base sehr schnell zur Zersetzung neigt, wodurch bei der Kondensation mit Nicotinsäureester starke Verharzungen auftraten, so daß es mir nicht gelungen ist, bei der sehr geringen Ausbeute die entstandene Verbindung analysenrein zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt für die nachfolgende Arbeit diente das von A. Michaelis und K. von Arend[1] hergestellte Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid,



welches durch Erhitzen von 4-Chlor-2,6-dimethylnicotinsäureester mit 50 % Hydrazinhydratlösung im Einschmelzrohr auf 150° erhalten wird. Die Verbindung kristallisiert aus heißem Wasser in schön gelbgefärbten Blättchen mit 2 Mol. Kristallwasser, welches im Vakuumexsikkator oder beim Erhitzen vollständig abgegeben wird. Das Anhydrid schmilzt noch nicht bei 360°.

[1] Ber. XXXVI, 519.

Salzsaures Salz des Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrids.

$C_8H_9N_3O \cdot HCl$.

M. G. = 199,5.

Löst man das Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid in verdünnter Salzsäure auf, so scheidet sich nach einiger Zeit das salzsaure Salz der Verbindung in gelblich weißen, glänzenden Kristallen aus. Das Salz schmilzt bei 360° noch nicht. In Wasser ist es leicht löslich. Mehrstündiges Trocknen bei 105° ergab keinen Gewichtsverlust.

Chlorbestimmung:

0,1704 g Substanz lieferten 0,1259 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,80 %.	18,25 %.

Quecksilberdoppelsalz des Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrids.

$C_8H_9N_3O \cdot HgCl_2$.

M. G. = 434.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Auflösen des Anhydrids in salzsäurehaltigem Wasser und Versetzen dieser Lösung mit Mercurichlorid in der Wärme. Nach längerem Stehen waren büschelförmig vereinigte farblose lange Nadeln auskristallisiert. Die Darstellung dieses Quecksilberdoppelsalzes war von Interesse, da schon E. Fischer[1] aus dem Hydrazinobenzoesäureanhydrid

[1] Annal. 212, 335.

ein Quecksilberdoppelsalz hergestellt hatte, welches ähnlich zusammengesetzt war und dieselbe Kristallisation zeigte.

Das Quecksilberdoppelsalz des Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrids schmilzt glatt bei 240°; es ist löslich in Wasser.

Analysen.

Quecksilberbestimmung:

0,2013 g Substanz lieferten 0,108 g HgS.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 46,08 %.	46,25 %

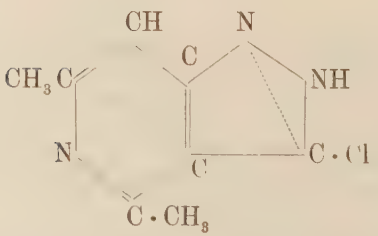
Chlorbestimmung:

0,1836 g Substanz ergaben 0,1194 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,36 %.	16,07 %.

Das Chlorindazol des Lutidins.

$C_8H_8N_3Cl$.



Wie schon in der Einleitung erwähnt, entsteht diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid.

Ich habe diese schon von A. Michaelis und K. von Arend dargestellte Verbindung noch etwas näher untersucht.

Das Chlorindazol des Lutidins bildet weiße Kristalle; es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, in heißem Wasser ist es etwas löslich. Im Vakuum läßt es sich unzersetzt destillieren, wie folgende Analyse des Destillates zeigt:

Chlorbestimmung:

0,1724 g Substanz ergaben 0,1381 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,56 %	19,77 %

Salzsaures Salz des Chlorindazols des Lutidins.

$C_8H_8N_3Cl \cdot HCl$.

M. G. = 218.

Aus der Lösung des Chlorindazols in verdünnter Salzsäure schieden sich farblose Kristallnadeln aus, welche abfiltriert wurden und durch Nachwaschen mit Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit wurden.

Der Schmelzpunkt lag bei 310°.

Analyse.

Chlorbestimmung:

0,1482 g Substanz ergaben 0,096 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,2 %	16,4 %

Platindoppelsalz des Chlorindazols des Lutidins.

$(C_8H_8N_3 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

M. G = 772,8.

Bringt man zu einer konzentrierten salzsauren Lösung des Chlorindazols des Lutidins Platinchloridlösung im Überschuß tropfenweise hinzu, so scheidet sich sofort das Platindoppelsalz als ein dichter, rötlich gelber Niederschlag aus; derselbe wurde abfiltriert und verschiedene Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhielt ich wohlausgebildete rötliche Kristallnadeln in guter Ausbeute, welche mit 2 Mol. Wasser kristallisierten und bei 245° unter Aufschäumen schmolzen. Die Verbindung war löslich in heißem Wasser, in Alkohol und verdünnter Salzsäure.

Analysen.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° bestimmte ich den Wassergehalt und durch Glühen des entwässerten Salzes den Platingehalt.

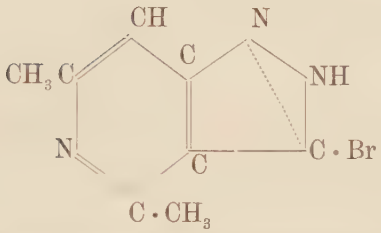
0,2198 g Substanz hatten 0,0093 g H_2O und 0,0534 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 4,45 %	4,23 %
Pt = 25,22 %.	25,35 %.

Bromindazol des Lutidins.

$C_8H_8N_3Br$.

M. G. = 225,8.



Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 10 g Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid mit 50 g Phosphoroxybromid im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 120° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt wurde in Eiswasser gegossen, die hellbraun gefärbte Flüssigkeit mit Ammoniak im Überschuß versetzt und das als weißer voluminöser Niederschlag ausgefällte Bromindazol abfiltriert. Die Ausbeute war fast quantitativ. Zur Reinigung wurde dasselbe wiederholt aus Benzol umkristallisiert. Es bildete weiße Nadeln, die bei 253° glatt schmolzen.

Die Verbindung war löslich in Alkohol, wodurch sie aber leicht etwas dunkler gefärbt wurde, in Äther, Benzol und etwas löslich in heißem Wasser.

Analysen.

Es wurden zwei Brombestimmungen nach Carius ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben:

I. 0,1198 g Substanz lieferten 0,0986 g Ag Br;

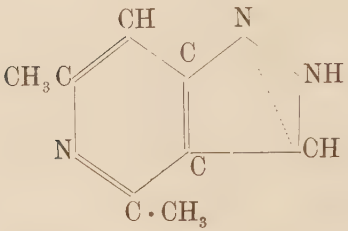
II. 0,214 g Substanz lieferten 0,1766 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Br = 35,34 %.	34,9 %.	35,14 %.

Indazol des Lutidins.

$C_8H_9N_3$.

M. G. = 147.



Wie schon in der Einleitung bemerkt, blieben häufige Versuche, diesen Körper aus dem Chlorindazol zu isolieren, erfolglos, da letzteres das Halogen so fest gebunden enthält, daß es durch schwache Reduktionsmittel nur teilweise reduziert wird, während starkwirkende die Verbindung unter Bildung von Lutidon zerstörten.

Analoge Versuche mit dem oben beschriebenen Bromindazol zeigten, daß in letzterer Verbindung das Halogen nicht so fest gebunden ist, und daß schon durch schwachwirkende Reduktionsmittel das freie Indazol gewonnen werden konnte.

5 g Bromindazol wurden in 50 g konz. Essigsäure gelöst, 5 g Zinkstaub in kleinen Portionen hineingegeben und dann nochmals 25 g Essigsäure und 4 g Zinkstaub zugesetzt. Nach beendigter Reaktion wurde Ammoniak im Überschuß hinzugefügt und das Indazol mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren schied sich die Verbindung in kleinen drusenförmigen Kristallen aus, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther eine reinweiße Farbe annahmen.

Der Schmelzpunkt lag bei 189—190°. Das Indazol ist löslich in Äther und Benzol.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung nach Dumas gab folgende Daten:

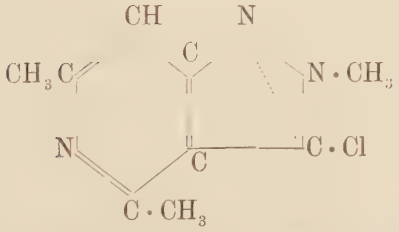
0,1017 g Substanz gaben bei 19° C und 764 mm Bar. 24,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 28,57 %.	28,2 %.

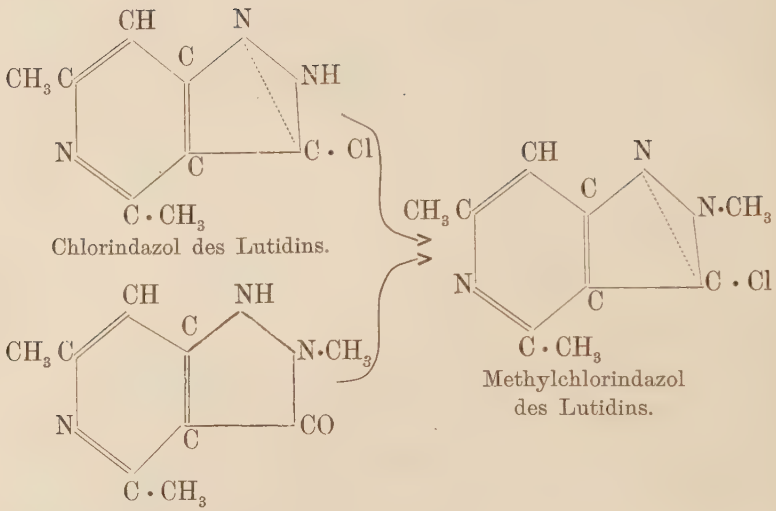
Methyl-chlorindazol des Lutidins.

$C_9H_{10}N_3Cl.$

M. G. = 195,5.



Diese Verbindung wurde auf zwei verschiedene Arten dargestellt, einmal durch Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf das Chlorindazol des Lutidins, anderseits wurde durch Behandlung von Hydrazinomethyl-lutidon-carbonsäureanhydrid mit Phosphoroxychlorid derselbe Körper erhalten. Durch die Übereinstimmung der beiden Verbindungen wurde nachgewiesen, daß der Methylrest nicht an das Stickstoffatom im Fünfring angelagert wurde, sondern das Wasserstoffatom der nebenstehenden Imidgruppe durch den Methylrest ersetzt wurde.



Chlorindazol des Lutidins.

Methylchlorindazol des Lutidins.

Hydrazinomethyllutidon-carbonsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Methylchlorindazols des Lutidins wurden gleiche molekulare Mengen Kaliumhydroxyd und Jodmethyl mit $1^1/_2$ Mol. chemisch reinem Chlorindazol in methylalkoholischer Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit trockenem Äther längere Zeit geschüttelt. Die methylierte Verbindung löste sich vollständig in Äther auf, während das sich gebildete Jodkalium und das in geringer Menge gebildete Jodmethylat in Äther unlöslich sind. Aus der ätherischen Lösung kristallisierte der Körper in kleinen drusenförmigen Kristallen, welche durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther rein weiß erhalten wurden. Die Verbindung war in Alkohol und heißem Wasser leicht

löslich, etwas schwerer in Äther. Bei 70° sinterte der Körper zusammen und war bei 74° geschmolzen.

Der Mechanismus der Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(CH_3)_2 C_6 H_2 N_3 Cl + KOH + CH_3 J =$$
$$(CH_3)_3 C_6 H N_3 Cl + K J + H_2 O.$$

Analysen.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1258 g Substanz lieferten 0,2526 g CO_2 und 0,0558 g H_2O;

II. 0,1602 g Substanz lieferten 0,3232 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 55,24 %	54,76 %	55,02 %
H = 5,11 %.	4,93 %.	5,2 %.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,1404 g Substanz ergaben 0,101 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,15 %.	17,73 %.

Durch Erhitzen von Hydrazinomethyllutidoncarbonsäureanhydrid, welches schon von A. Michaelis und K. von Arend[1] dargestellt wurde, mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120°—130° erhielt ich eine hellbraune Flüssigkeit, welche in Eiswasser gegossen wurde, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören. Nach dem Filtrieren und

[1] Ber. XXXVI, 520.

vorsichtigen Übersättigungen mit Ammoniak schied sich ein weißer flockiger Niederschlag aus, welcher mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers schied sich der Körper in kleinen Drusen aus, welche durch Umkristallisieren rein weiß erhalten wurden. Der Schmelzpunkt stimmte genau überein mit dem Methylchlorindazol, welches aus dem Chlorindazol erhalten wurde.

Platindoppelsalz des Methyl-chlorindazols des Lutidins.

$(C_9H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$.

M. G. = 800,8.

Versetzte ich die konzentrierte salzsaure Lösung des Methyl-chlorindazols mit überschüssiger Platinchloridlösung, so schied sich allmählich ein hellgelbes Kristallmehl aus, welches aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert wurde und wohlausgebildete hellgelbe Nadeln lieferte. Das Platindoppelsalz kristallisierte ohne Kristallwasser und schmolz unter Aufschäumen bei 240°.

Platinbestimmung:

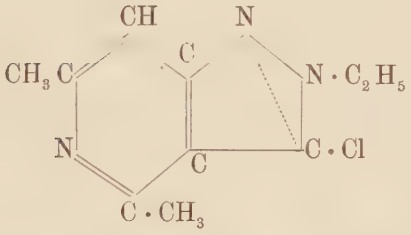
0,1892 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,046 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,32 %	24,31 %

Äthyl-chlorindazol des Lutidins.

$C_{10}H_{12}N_3Cl$.

M. G. = 209,5.



Die Darstellung dieser Verbindung gelang mir in ähnlicher Weise, wie die der Methylverbindung. Durch vierstündiges Kochen von Chlorindazol mit Jodäthyl und Kalihydrat in äthylalkoholischer Lösung am Rückflußkühler erhielt ich eine hellgelbe Flüssigkeit, welche auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und auf diese Weise vom gebildeten Jodkalium befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers resultierte ein dickes gelbliches Öl, welches im Vakuumexsikkator teilweise fest und auf Tonplatten gestrichen wurde. Die ölige Flüssigkeit zog in den Ton, während rein weiße Kristalle zurückblieben. Die letzteren wurden aus Äther umkristallisiert und hatten den Schmelzpunkt 118 °.

Da die Möglichkeit vorhanden war, daß sich zwei verschiedene Körper gebildet hatten, so wurden die Tonplatten mit Äther ausgekocht zur Wiedergewinnung der öligen Flüssigkeit. Nachdem der Äther verdunstet war, wurde der Rückstand allmählich fest. Auch waren aus den ausgekochten Tonscherben nach längerer Zeit

rein weiße Kristallnadeln ausgewittert, welche auch den Schmelzpunkt 118° zeigten. Die Annahme, daß zwei verschiedene Körper entstanden seien, hatte sich somit nicht bestätigt. Die Verbindung war löslich in Wasser, in Alkohol und Äther.

Analyse.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,157 g Substanz ergaben 0,3298 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,28 %	57,29 %
H = 5,73 %.	5,91 %.

Platindoppelsalz des Äthyl-chlorindazols des Lutidins.

$(C_{10}H_{12}N_3Cl \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$.

M. G. = 828,8.

Zur weiteren Charakterisierung der vorher beschriebenen Verbindung wurde das Platindoppelsalz hergestellt. Die Gewinnung gelang nach demselben Verfahren, wie bei der entsprechenden Methylverbindung.

Das Salz bildete rötliche Kristalle, welche mit einem Mol. Wasser kristallisierten. Bei 219° blähte sich die Verbindung auf und war bei 224° geschmolzen.

Analysen.

0,4168 g Substanz ergaben nach mehrstündigem Trocknen bei 110° einen Gewichtsverlust von 0,0108 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,13 %.	2,59 %.

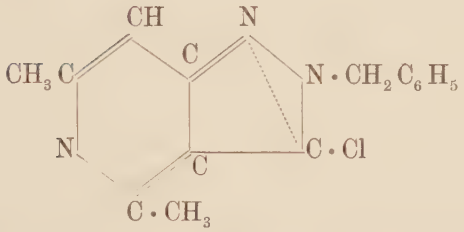
0,406 g der getrockneten Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0952 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,5 %.	23,44 %.

Benzyl-chlorindazol des Lutidins.

$C_{15}H_{14}N_3Cl$.

M. G. = 271,5.



Gleiche molekulare Mengen Benzylchlorid und Kaliumhydroxyd wurden mit 1½ Mol. des Chlorindazols in alkoholischer Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsgemisch zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen. Die benzylierte Verbindung löste sich in Äther, während das gebildete Chlorkalium ungelöst blieb. Nach Verdunstung des Äthers resultierte ein weißer Kristallbrei, welcher zur Befreiung von anhaftendem Benzylchlorid auf Tonplatten gestrichen wurde. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther wurden rein weiße Kristallnadeln erhalten, welche bei 91° zusammensinterten und bei 95° glatt geschmolzen waren. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther und verdünnter Salzsäure, etwas löslich in Wasser.

Analysen.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,146 g Substanz lieferten 0,3541 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.

Stickstoffbestimmung nach Carius.

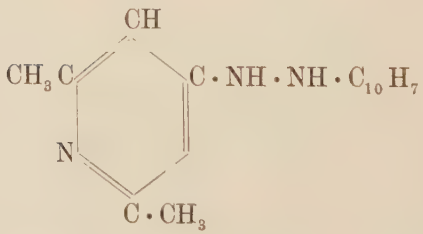
0,1122 g Substanz ergaben bei 15° C und 768 mm Barom. 14,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,29 %	66,14 %
H = 4,42 %	4,59 %
N = 15,47 %.	15,61 %.

4-β-Naphthylhydrazino-2,6-dimethyl-nicotinsäure.

$(CH_3)_2(C_{10}H_7 \cdot NH\,NH)C_5HN \cdot COOH$.

M. G = 307.



Zur Darstellung dieses Körpers ließ ich auf 1 Mol. des von A. Michaelis und K. von Arend zuerst hergestellten 4-Chlor-2,6-dimethyl-nicotinsäureäthylester 2 Moleküle β-Naphthylhydrazin einwirken. Beim

Erhitzen dieser beiden Verbindungen im weiten Reagenzglas trat nach kurzer Zeit die Reaktion unter starkem Aufschäumen ein; das zuerst flüssige Kondensationsprodukt wurde nach dem Erkalten fest und mit Wasser ausgekocht. Nach dem Auflösen in verdünnter Natronlauge wurde auf Zusatz von verdünnter Essigsäure ein gelblich brauner Körper ausgefällt. Da bei der Kondensation starke Verharzungen aufgetreten waren, so stellten sich bei der Reinigung des erhaltenen Körpers einige Schwierigkeiten entgegen und wurde die Ausbeute verringert. Durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit verdünnter Essigsäure schied sich ein hellgelb gefärbter Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 288° lag. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich schön gelbgefärbte Kristallnadeln, die denselben Schmelzpunkt zeigten. Die Reaktion vollzieht sich wahrscheinlich in der Weise, daß zuerst unter Austritt von Alkohol das Anhydrid entsteht, welches dann beim Kochen mit Wasser und Umkristallisieren in die Säure übergeht.

$$C_{10}H_{12}NO_2Cl + 2\,C_{10}H_7NH \cdot NH_2 = C_{18}H_{15}N_3O + C_2H_5OH + C_{10}H_7NH \cdot NH_2 \cdot HCl$$

$$C_{18}H_{15}N_3O + H_2O = C_{18}H_{17}N_3O_2.$$

Die nähere Untersuchung ergab, daß der Körper mit einem Mol. Alkohol kristallisierte und eine 4-β-Naphthylhydrazino-2,6-dimethyl-nicotinsäure war. In Wasser war die Säure unlöslich.

Analysen.

0,8461 g der angewandten Substanz ergaben nach dem Trocknen bei 105°—110° einen Gewichtsverlust von 0,109 g, welches, auf Alkohol berechnet, 12,88 % beträgt, während die Theorie 13,03 % verlangt.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1361 g der getrockneten Substanz lieferten 0,3494 g CO_2 und 0,0662 g H_2O;

II. 0,116 g der getrockneten Substanz ergaben 0,2986 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II
C = 70,29 %	70,02 %	70,2 %
H = 5,59 %.	5,45 %.	5,67 %.

Stickstoffbestimmungen:

I. 0,1303 g der getrockneten Substanz ergaben bei 17° C und 757 mm Barom. 15,5 ccm N;

II. 0,1514 g der getrockneten Substanz ergaben bei 18° C und 765 mm Barom. 17,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 13,70 %.	13,75 %.	13,50 %.

Salzsaures Salz der 4-β-Naphthylhydrazino-2,6-dimethyl-nicotinsäure.

$C_{18}H_{17}N_3O_2 \cdot HCl$.

M. G. = 343,5.

Kocht man die Säure mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich sofort das salzsaure Salz. Dasselbe

wurde mit Wasser vorsichtig ausgewaschen und bildete ein gelblich weißes Pulver, welches in verdünnter Salzsäure vollständig unlöslich war. Es schmolz noch nicht bei 360°, jedoch beim Erhitzen im Reagenzglase über der Flamme.

Chlorbestimmung:

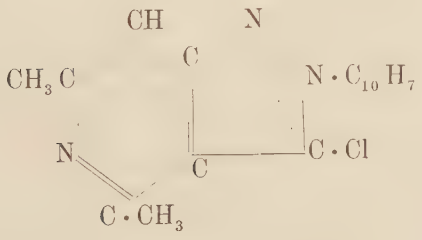
Eine Fällungsanalyse hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die organische Substanz hinderlich auf die Ausfällung des Chlorsilbers einwirkte. Eine nach Carius ausgeführte Analyse ergab ein befriedigendes Resultat:

0,1702 g Substanz lieferten 0,0738 g AgCl entsprechend 0,0182 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 10,33 %.	10,69 %.

β-Naphthyl-chlorindazol des Lutidins.

$C_{18}H_{14}N_3Cl$.
M. G. = 307,5.



Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr ließ sich die 4-β-Naphthylhydrazino-

2,6-dimethyl-nicotinsäure in ein β-Naphthyl-chlorindazol des Lutidins überführen.

3 g der Säure wurden im Einschmelzrohr mit einem Überschuß von Phosphoroxychlorid sechs Stunden lang auf 120° erhitzt, der dunkelgefärbte Rohrinhalt in Eiswasser gegossen, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören, und die filtrierte Lösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgefällte 4-β-Naphthyl-chlorindazol wurde abfiltriert und mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Es hatten sich schön gelblichweiße Nädelchen gebildet, deren Schmelzpunkt bei 189°—190° lag. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

Analysen.

Chlorbestimmung nach Carius:

I. 0,1518 g Substanz ergaben 0,0729 g AgCl;
II. 0,1705 g Substanz ergaben 0,079 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 11,56 %.	11,78 %.	11,44 %.

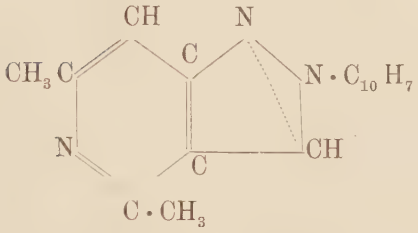
Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0,1536 g Substanz lieferten bei 20° C und 767 mm Barom. 18,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,69 %.	13,88 %.

β-Naphthyl-indazol des Lutidins.

$C_{18}H_{15}N_3$.
M. G = 273.



Aus dem vorhergenannten Chlorindazol erhielt ich durch Reduktion das entsprechende Indazol.

5 g Chlorindazol wurden in 50,0 konzentrierter Essigsäure gelöst und 5,0 Zinkstaub in kleinen Anteilen hinzugegeben und dann nochmal 2,0 Zinkstaub und 20,0 Essigsäure zugesetzt. Die Reaktion war ohne Erwärmen bei fortwährendem Schütteln in ungefähr einer Stunde beendigt. Dann fügte ich Ammoniak im Überschuß hinzu und schüttelte im Scheidetrichter das gebildete Indazol mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers kristallisierte die Verbindung in sehr kleinen derben Kristallen, welche nochmals aus Äther umkristallisiert wurden. Das β-Naphthyl-indazol hat eine gelblichweiße Farbe; es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, in Wasser ist es fast unlöslich. Der Schmelzpunkt lag bei 174°—175°.

Analysen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1292 g Substanz lieferten 0,3729 g CO_2 und 0,060 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,12 %	78,72 %
H = 5,49 %.	5,20 %.

Stickstoffbestimmung:

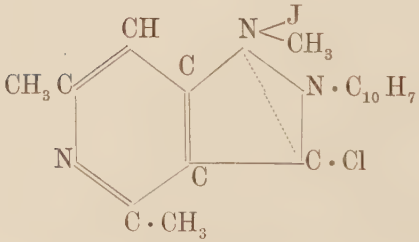
0,103 g Substanz ergaben bei 20° C und 766 mm Barom. 13,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,38 %.	15,45 %.

Jodmethylat des β-Naphthyl-chlorindazols des Lutidins.

$C_{19}H_{17}N_3Cl \cdot J.$

M. G. = 449,8.



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte durch zwölfstündiges Erhitzen von β-Naphthyl-chlorindazol mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade auf zirka 95°. Es resultierte eine dunkelgefärbte kristallinische Masse, welche ich in heißem Wasser löste und durch Zusatz von wenig schwefliger Säure entfärbte. Beim Erkalten schieden sich kleine weiße Kristalle aus, welche durch Umkristallisieren aus heißem Wasser rein erhalten

wurden. Der Schmelzpunkt war nicht festzustellen, da das Jodmethylat bei 280° zusammensinterte und bei weiterem Erhitzen auf 301°—302° eine Zersetzung eintrat, indem sich Jod abschied.

Analysen.

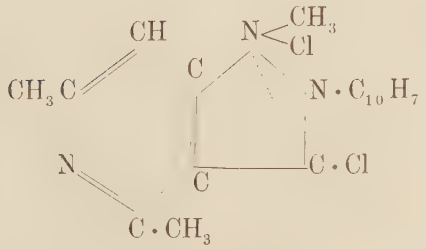
Zur Jodbestimmung wurde eine mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es wird alsdann alles angelagerte Jod als Jodsilber gefällt, während das Chlor des Kerns unangegriffen bleibt.

I. 0,1196 g Substanz ergaben 0,0418 g AgJ;
II. 0,1982 g Substanz ergaben 0,1027 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 28,23 %.	27,92 %.	28,10 %.

Chlormethylat des β-Naphthyl-chlorindazols des Lutidins.

$C_{19}H_{17}N_3Cl_2$.
M. G. = 358.



Diese Verbindung erhielt ich aus dem vorher beschriebenen Jodmethylate durch Behandeln desselben

mit Chlorsilber. Man führt diese Umsetzung am besten in einem vor Licht geschützten Raume aus, um die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Halogensilber zu vermeiden.

Zu einer wässerigen Lösung des Jodmethylates wurde etwa die doppelte Menge des berechneten frisch gefällten und gut ausgewaschenen Chlorsilbers hinzugefügt. Das Chlor tritt an die Stelle von Jod, indem sich Jodsilber abscheidet. Die Umsetzung tritt bald ein, was durch deutliche Gelbfärbung des Niederschlages leicht zu erkennen ist, und nach etwa einstündigem Kochen am Rückflußkühler ist die Reaktion als beendet anzusehen. Aus der erkalteten von Jodsilber abfiltrierten Flüssigkeit schied sich das Chlormethylat als weißer kristallinischer Körper ab. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt lag bei 264°.

Analysen.

Zur Untersuchung des Chlormethylates wurden zwei Chlorbestimmungen ausgeführt: eine Fällungsanalyse, welche die Menge des angelagerten Chlors ergab, und eine Bestimmung im Einschmelzrohr nach Carius, welche die gesamte Menge Chlor nachwies.

Fällungsanalyse:

I. 0,1584 g Substanz ergaben 0,0621 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,91 %.	9,72 %.

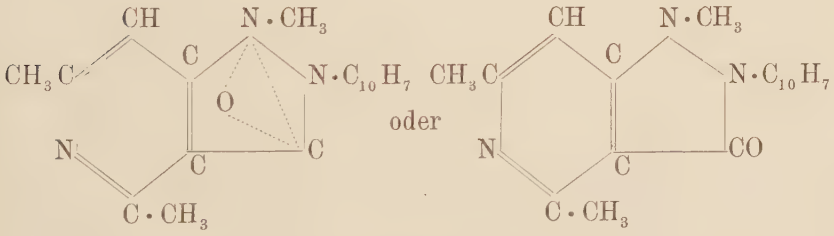
Bestimmung nach Carius:

II. 0,1542 g Substanz ergaben 0,1226 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,58 %.	19,83 %.

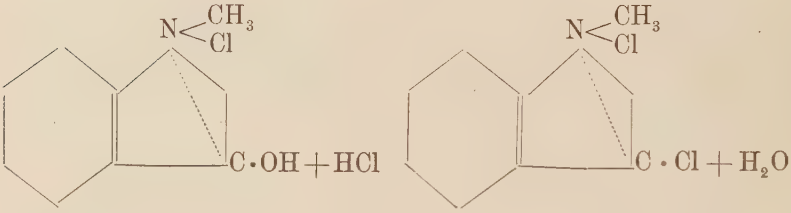
Durch Zusatz von verdünnter Natronlauge zu der wässerigen Lösung des Jodmethylates des β-Naphthylchlorindazols schied sich ein intensiv gelb gefärbter Körper aus, welcher sich als vollkommen halogenfrei erwies. Derselbe wurde mit Äther aufgenommen. Nach Verdunstung des Äthers im Vakuumexsikkator zersetzte sich die Verbindung schnell, indem zuerst eine Braunfärbung und bald eine schwarze klebrige Masse entstand.

Der Körper, welcher sich hier gebildet hatte, entspricht wahrscheinlich einer der beiden folgenden Formeln:



Versetzte ich den halogenfreien Niederschlag, bevor der Äther ganz verdunstet war, mit konzentrierter Salzsäure, so erhielt ich nach dem Eindampfen zur Trockene einen weißen Rückstand, welcher sich in Alkohol löste und mit Äther wieder ausgefällt wurde. Derselbe hatte genau denselben Schmelzpunkt, wie das aus dem Jodmethylat hergestellte Chlormethylat, und die nähere Untersuchung ergab, daß die beiden Körper identisch sind.

Man hätte annehmen können, daß auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure das im Kern befindliche Sauerstoffatom mit dem Wasserstoffatom der Salzsäure als Hydroxyl an das in 4-Stellung befindliche Kohlenstoffatom herantreten würde, während das Chloratom der Salzsäure an das in 1-Stellung befindliche Stickstoffatom sich anlagerte. Die Untersuchung ergab aber, daß auch die in 4-Stellung befindliche Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wurde.



Chlorbestimmungen.

Fällungsanalyse:

I. 0,106 g Substanz ergaben 0,042 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,91 %.	9,71 %.

Gesamtchlorbestimmung nach Carius.

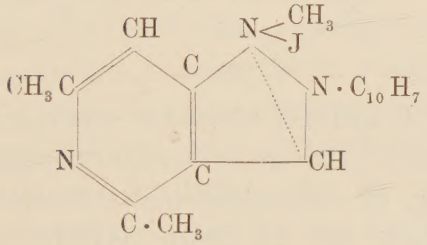
II. 0,1319 g Substanz ergaben 0,105 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,83 %.	19,62 %.

Jodmethylat des β-Naphthylindazols des Lutidins.

$C_{19}H_{18}N_3J$.

M. G. = 415.



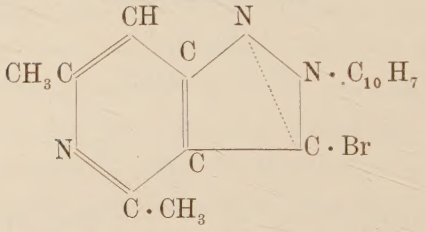
Diese Verbindung erhielt ich, indem ich das β-Naphthylindazol mit überschüssigem Jodmethyl 10 Stunden lang im Rohr auf cirka 95° im Wasserbade erhitzte. Der Rohrinhalt wurde mit Alkohol herausgespült und die alkoholische Lösung mit Äther ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde aus Wasser umkristallisiert. Es schieden sich kleine weiße Kristalle aus, deren Schmelzpunkt nicht festzustellen war, da der Körper bei 264° zusammensinterte und sich bei 300° unter Jodabscheidung zersetzte.

Analyse.

0,159 g Substanz lieferten 0,0896 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 30,60 %.	30,44 %.

Das β-Naphthyl-brom-indazol des Lutidins



stellte ich in ähnlicher Weise dar, wie das β-Naphthyl-chlor-indazol. Die ersten Versuche mißlangen jedoch vollständig, da wahrscheinlich das Phosphoroxybromid zu energisch auf die Säure einwirkte. Erst nach Zugabe eines indifferenten Verdünnungsmittels und eines ganz geringen Überschusses von Phosphoroxybromid gelang es mir, eine kleine Menge der Verbindung zu erhalten, während das früher beschriebene Bromindazol des Lutidins in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

4 g β-Naphthylhydrazino-2,6-dimethylnicotinsäure wurden mit Benzol verdünnt und mit 20 g Phosphoroxybromid im Einschmelzrohr 10 Stunden im Wasserbade auf cirka 95° erhitzt. Der braungefärbte Rohrinhalt wurde in Eiswasser gegossen, das Benzol auf dem Wasserbade verdunstet und die ungelösten Teile in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und mit Ammoniak ausgefällt. Es hatte sich ein weißer Niederschlag abgeschieden, welcher schon beim Absaugen gelb wurde. Nach dem Auflösen in Alkohol wurde derselbe einige Zeit am Rückflußkühler mit Tierkohle gekocht. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung kristallisierte die

Verbindung in kleinen weißen Nadeln. Die Ausbeute war sehr klein. Der Schmelzpunkt lag bei 180°. In heißem Wasser war der Körper fast unlöslich. Der gelöste Teil schied sich aus der kalt gewordenen Lösung in kleinen Flocken wieder aus. Durch Reduktion des β-Naphthylbromindazols in der bei der entsprechenden Chlorverbindung angegebenen Weise erhielt ich einen halogenfreien Körper, dessen Schmelzpunkt bei 174° lag und genau übereinstimmte mit dem Schmelzpunkte des aus dem β-Naphthylchlorindazole reduzierten Körpers, ein Beweis, daß die beiden Verbindungen identisch sind. Auch löst sich das Reduktionsprodukt leicht in Alkohol und ist fast unlöslich in Wasser.

Versuche zur Darstellung der

α-Naphthylhydrazino-2,6-dimethylnicotinsäure

wurden in analoger Weise vorgenommen wie bei der β-Verbindung durch Einwirkung von 4-Chlor-2,6-dimethylnicotinsäureester auf α-Naphthylhydrazin. Auch hier trat die Reaktion unter Aufschäumen ein; es ist mir jedoch nicht gelungen, das Kondensationsprodukt analysenrein zu erhalten, auch kristallisierte die α-Verbindung nicht aus Alkohol.

Zwei ausgeführte Elementaranalysen ergaben bedeutend zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff. Trotz häufiger Versuche und Änderungen der Gewichtsverhältnisse blieb die Ausbeute so gering, daß von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden mußte.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.